

文章编号: 1005-1538(2008)02-0046-06

天津大沽炮台海字炮台和威字炮台“三合土”研究

李乃胜¹, 张治国¹, 王德发²

(1 中国文化遗产研究院, 北京 100029 2 天津大沽口炮台遗址管理所, 天津 300000)

摘要: “三合土”是一种性能较好的中国传统建筑材料。准确解析三合土的配比, 不仅可揭示古代当时的建筑工艺, 还可为文物保护工作提供依据和借鉴。为准确测试出天津大沽炮台的三合土配方, 以便完成对炮台的本体保护, 本工作借助 SEM-EDX、XRD、XRF 等仪器, 采用线扫描和面扫描等测试手段, 分析了天津大沽海字炮台和威字炮台的三合土样品, 结果表明海字炮台三合土为三元配方, 粘土、石灰及砂子的配比约为 1:2:1; 而威字炮台表面台基三合土为二元配方, 粘土及石灰的比例约 3:1。拟以此两种配方的三合土展开相关实验, 以便完成对炮台的加固。本研究为相似材料的分析提供了一种简便易行的方法。

关键词: 三合土; 配比; 结构; 成分

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A

0 引言

大沽口炮台位于天津市塘沽区东南海河入海口两岸, 距天津市塘沽中心区 8 公里。地理坐标: 北纬 $38^{\circ}58'38'' \sim 39^{\circ}59'26''$, 东经 $117^{\circ}42'10'' \sim 55''$ 。现存遗迹占地约 16.08 km^2 。主要遗存为南岸的威字炮台、镇字炮台、海字炮台和长字炮台, 分布于大沽入海口两岸, 具鲜明的海口要塞特征。

现存威字炮台遗址残高 13.8 m , 基座相对埋深为 7 m 平面呈圆形, 底座周长约 200 m , 直径 63.5 m 。包括引道、女墙、雉堞、炮位等, 为三合土夯筑。目前地表部分经修复, 台顶垛墙风化严重, 台体上有垂直于地面的均布裂隙, 炮台局部边缘坍塌, 外表面只余局部, 台面因部分风化而凹凸不平。

镇字炮台遗址平面呈方形, 底座周长约 190 m 。包括引道、女墙、雉堞、炮位等。为三合土夯筑。地表迹象不明显, 破坏严重, 发现引道局部。

海字炮台遗址残高 9.53 m , 基座相对埋深 7 m 平面呈方形, 底座周长 170 m , 边长 42.5 m 。包括引道、女墙、雉堞、炮位等, 亦为三合土夯筑。地表部分保存基本完整, 台顶未见垛墙, 台体上有垂直于地面的均布裂隙, 台面因部分风化而凹凸不平^[1]。威字炮台和海字炮台台顶生长酸枣、杂草等植物, 其根系对炮台造成损坏, 台体下部披有灌木杂草, 保存状况不明(图 1, 见彩版第 8 页图 27)。

为有效地保护天津大沽口炮台遗址, 由大沽口炮台遗址管理所和中国文物研究所开展保护研究工作。本研究主要对原炮台的三合土样测试分析, 找出其配比, 模拟制作同原三合土性能指标相近的材料, 对炮台做本体加固。此外, 关于灰土方面的研究工作国内外均有相关的报道^[2~7], 此处主要借助仪器解析大沽炮台三合土的配比。

1 分析检测方法和结果

1.1 样品与样品处理

三合土样品采自海字炮台和威字炮台台基表面(图 1, 见彩版第 8 页图 27)。其中威字炮台台基三合土相较海字炮台疏松, 样品断面可见明显黑色土样及白灰, 而海字炮台表面三合土样较为致密。

样品采集后, 用刀片简单去除表面粘着的粘土及其它附着物, 在实验室首先对样品进行切割, 取得里面没有受到污染的“三合土”土样分别制成适合显微镜及扫描电镜扫描分析的小块, 然后对取得各类样品分别研磨制成适合 XRF 与 XRD 的粉末, 具体操作详见各类实验过程。

1.2 实验方法及分析结果

1.2.1 显微结构观察及扫描电镜分析结果 将从两炮台的样品断面磨平, 在体视显微镜下观察。样品断面照片见图 2(见彩版第 8 页图 28)。图中, 左为威字炮台样品, 右为海字炮台样品。对样品表面

收稿日期: 2007-01-31; 修回日期: 2007-11-27

作者简介: 李乃胜(1973—), 男, 2006-07 毕业于中国科技大学科技史与科技考古系, 研究方向主要为古代建筑材料等, 助理研究员, 电话: 010-84616467, 13240900035, E-mail: lineas@126.com

喷炭后,在扫描电镜下观察并进行断面线扫描分析^[8]。

扫描电镜分为扫描电子显微镜 (SEM)及能谱分析仪 (EDX)两部分,扫描电子显微镜型号为 Hitachi S3600N,分析电压为 20KV;能谱分析仪为美国 EDAX公司 Genesis2000XMS型 X射线能谱仪。

以海字炮台为例,先做断面的 Si Ca A 三元素的线扫描分析和面分布扫描,利用三种元素在粘土、石灰、砂子及三合土中的平均含量来计算三合土的配比。由于三合土中的粘土和砂子均含有较高含量的硅,且粘土和砂子在三合土中是以混合态存在,难以完全分离。一般情况下,对于非均匀态的砂子、石

灰和粘土混合物,在做断面线扫描时,可以认为 Si Ca A 三元素含量较高的分布区分别代表砂子、石灰和粘土的分布点(图 3 左为砂子的线扫描图)。根据线扫描结果,可以得出砂子、石灰和粘土中各自的 Si Ca A 平均含量(表 1 为砂子中三元素的含量)。然后在 100 放大倍数视场下,对断面中的若干区域 (hzsh_{m13})做元素面分布扫描,可得到三合土中 Si Ca A 的平均含量(图 4 见彩版第 8 页图 29 及表 2)。据此可通过 Si Ca A 在三合土中的含量,计算出三合土中粘土、石灰及砂子的配比。若没有加入砂子,那么线扫描图上 Si Ca A 的含量没有太大的波动,如威字炮台(图 3 右)。

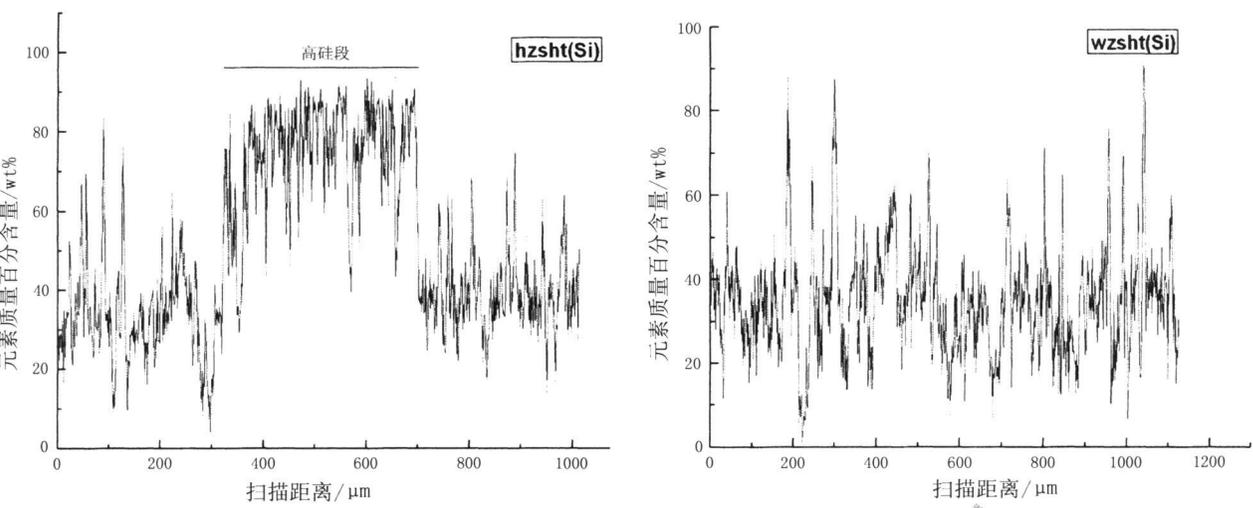


图 3 海字(左)和威字(右)炮台“三合土”各元素的 SEM-EDX线扫描图

Fig 3 The line scan of Si Ca and Al of Hai Zi (left) and Wei Zi (right) empacmen

表 1 海字炮台“三合土”高硅点 Si Ca A 等元素的 SEM-EDX线扫描含量及平均值

Table 1 The content of Si Ca Al of Hai Zi “San He Tu”

(wt%)

距离 /μm	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
432.94	0.46	0.78	1.51	89.07	3.07	0.79	1.66	2.65	0.00
472.83	0.92	1.18	0.77	92.88	0.80	0.80	0.85	1.80	0.00
481.04	0.00	3.17	2.40	89.32	1.61	0.81	0.86	1.83	0.00
482.22	1.02	2.21	2.19	90.73	0.89	0.00	0.94	2.01	0.00
488.08	0.00	1.33	2.60	91.15	0.00	0.00	1.89	3.03	0.00
490.43	0.86	2.97	1.11	88.76	2.20	0.00	1.57	2.52	0.00
497.47	0.51	1.29	0.83	88.78	0.83	4.18	0.00	0.95	2.64
510.37	0.93	0.39	1.50	88.46	3.00	0.77	0.00	2.57	2.39
511.55	1.61	1.87	0.00	90.70	2.77	0.94	0.00	2.10	0.00
546.75	1.57	1.81	0.44	90.51	0.89	0.00	4.77	0.00	0.00
547.92	1.19	1.54	2.02	91.83	0.00	0.00	1.09	2.33	0.00
549.09	0.00	0.92	2.24	89.13	0.00	0.90	0.95	3.04	2.83
556.13	0.48	2.00	0.39	89.16	0.00	1.52	0.81	0.86	4.78
560.83	0.00	1.96	1.55	91.44	1.59	0.00	2.55	0.91	0.00

(续表 1)

距离 / μm	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
598.37	1.87	2.45	1.62	90.55	0.00	0.82	0.86	1.84	0.00
603.06	1.53	0.44	1.71	93.37	0.00	0.00	0.94	2.00	0.00
611.28	0.47	1.60	1.97	92.53	0.82	0.82	0.87	0.92	0.00
615.97	1.97	0.86	0.41	90.51	0.84	1.69	1.80	1.92	0.00
651.17	1.16	0.99	0.96	90.49	0.98	0.00	2.08	3.34	0.00
693.41	1.44	0.00	0.79	89.97	0.80	1.63	2.59	2.77	0.00
694.58	0.99	2.11	0.83	90.87	0.00	1.66	0.00	0.93	2.60
平均值			1.33	90.49				1.92	

表 2 海字炮台的各元素的 SEM-EDX 面扫描平均值

Table 2 The content of Haizi "Sanhe Tu"

(wt%)

元素	H _{zsh} t ₁	H _{zsh} t ₂	H _{zsh} t ₃	H _{zsh} t 平均值
Na	1.09	1.02	1.59	1.23
Mg	4.06	3.76	4.19	4.00
Al	8.18	8.81	9.78	8.92
Si	33.81	41.56	33.67	36.35
S	1.21	1.27	1.11	1.20
Cl	1.33	1.32	1.89	1.51
K	1.77	2.12	2.20	2.03
Ca	44.89	36.92	40.93	40.91
Fe	3.66	3.22	4.62	3.83

1.2.2 XRF和 XRD分析结果 如前所述,根据威字炮台三合土断面中 Si、Ca、Al 元素含量,认为其中未加入沙子。在显微镜下用刀片将其断面,明显可见白灰及泥土,分别取样检测,其 XRF 分析结果见表 3。对威字炮台三合土样测试,计算出粘土和石灰的配比。

另外,对上述样品包括海字炮台三合土做了 XRD 分析(图 5)。威字炮台各样品的编号依次为

三合土混样(W_{zsh}t₄),土中白灰(W_{zsh}t_{zbh}),土中黑色土样(W_{zsh}t_{zly})。

XRF 仪器为 SHIMADZU EDX-800HS 型能量散射 X 射线大腔体荧光分析仪,测量电压为 50KV,测量时间为 100s, Rh 靶; X 射线衍射仪(XRD)为 Rigaku D/max2000 型 X 射线衍射仪,工作管压和管流分别为 40KV 和 40mA, Cu 靶。发散狭缝、防散射狭缝和接收狭缝分别为 1°、1°和 0.15mm。

表 3 威字“三合土样” XRF 分析结果

Table 3 The content of Weizi "Sanhe Tu"

(wt%)

样品	Ca	Fe	Si	K	Al	Ti	S	Cl	Mg	Br	Mn	V	Ba
W _{zsh} t ₁	47.922	19.960	17.289	4.162	4.627	1.467	1.745		0.519	0.425	0.400		
W _{zsh} t ₂	48.894	19.679	17.830	4.279	4.583	1.302	1.646			0.341	0.415		0.898
W _{zsh} t ₃	47.757	20.098	18.099	4.247	4.811	1.441	1.815		0.602	0.455	0.407	0.057	
W _{zsh} t ₄	43.849	22.824	18.462	4.740	5.070	1.649	1.494		0.684	0.482	0.466	0.062	
W _{zsh} t _{zbh}	86.765	1.488	7.886	0.410	1.452		1.294		0.667				
W _{zsh} t _{zly} ₁	39.039	18.354	25.640	5.901	6.638	1.707	1.587		0.703	0.100	0.330		
W _{zsh} t _{zly} ₂	35.451	16.957	19.518	6.610	4.576	1.409	1.011	14.058		0.126	0.285		
W _{zsh} t _{zly} ₃	30.900	14.072	28.988	5.932	3.464	1.169	1.365			0.100			
W _{zsh} t _{zly} ₄	30.528	13.955	29.890	5.887	3.418	1.162	1.294	13.535			0.233		

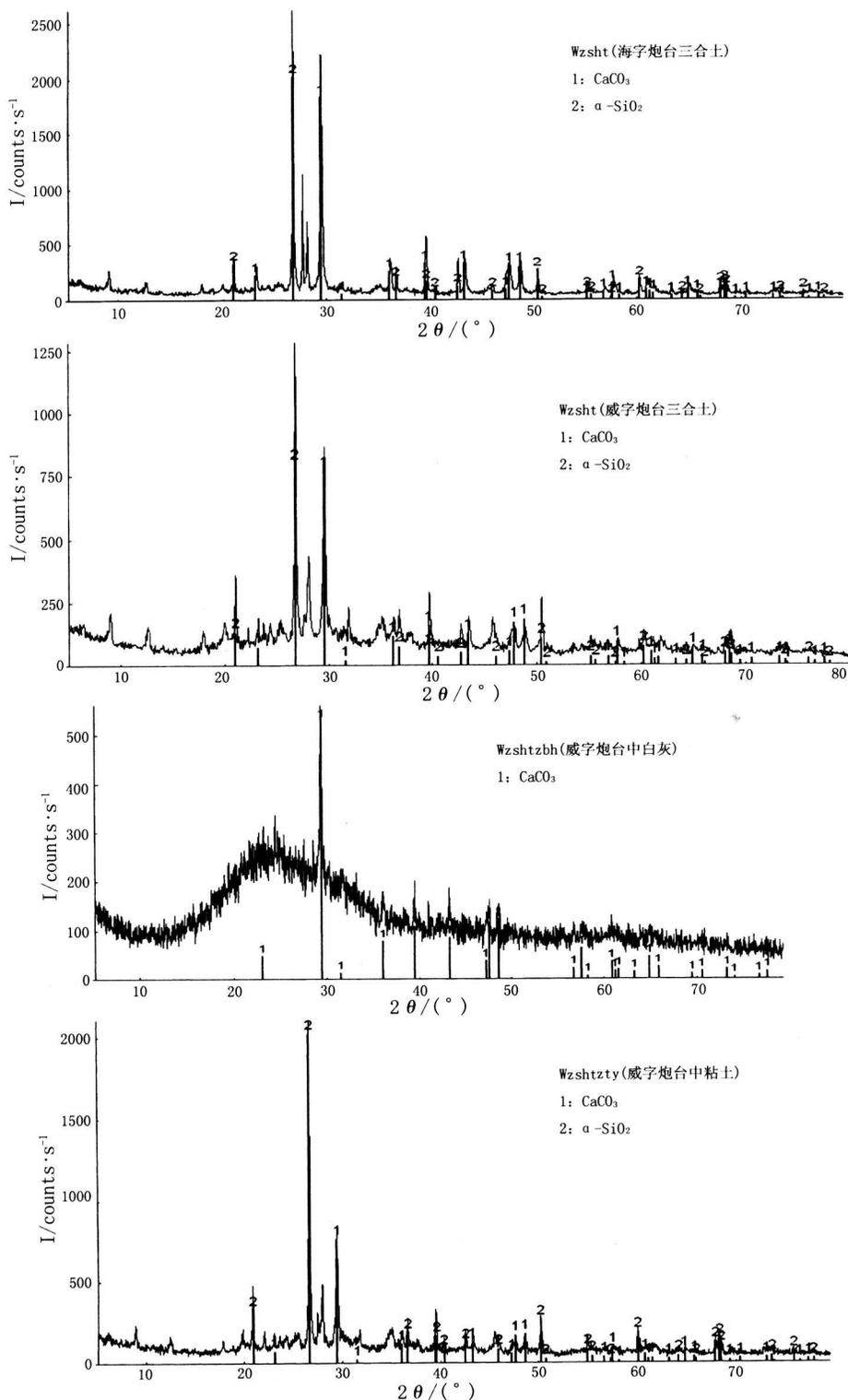


图 5 三合土样品的 XRD图

Figure 5 XRD Pattern of "Sanhe Tu"

2 讨论

2.1 三合土的制法

一般情况下,三合土为泥土、熟石灰和沙子按一定配比制成,分干夯和湿夯两种施工工艺,力学性能

良好,是我国传统建筑材料。从海字炮台和威字炮台样品的显微照片可看出其主要基质为粘土和白色矿物,扫描电镜能谱分析发现其 Ca含量约 80%。XRD分析显示白色物为 $CaCO_3$ 。表明其初始胶接物质应当为 $Ca(OH)_2$,是“三合土”中配入的熟石灰

长期吸收 CO₂ 后逐渐变成了碳酸钙。

2.2 三合土配比

在海字炮台样品的 Si Ca A 线扫描图中, 很容易发现三元素的分布明显呈现波动变化。S 元素在 350 ~ 700 μm 处的含量较其它段为高, 此段 Si C 和 A 元素的含量应当接近砂子中的三元素含量。同样, 通过 C 和 A 的线扫描分布图可得出石灰和粘土中 Si Ca 和 A 的含量。据此, 可计算出砂子、石灰和粘土中 Si C 和 A 的平均含量(表 4)。

表 4 海字炮台“三合土样”中砂子、石灰和粘土中的 Si Ca 和 A 的平均含量

Table 4 The average content of Si Ca Al of sand lime and clay in Haizi“ Sanhe Tu” (wt%)

	Si	Ca	Al
砂子	90.48	1.92	1.32
石灰	10.00	73.32	3.48
粘土	43.24	13.09	26.43

利用海字炮台三合土扫描电镜 100 倍放大倍数下线扫描和面扫描数据, 可以计算出三合土中的 Si C 和 A 的平均值。

设砂子、石灰和粘土在“三合土”中的配比为 X:Y:Z 则根据 Si Ca A 的含量可得方程组。

$$\begin{cases} Si: X \cdot 90.48\% + Y \cdot 10\% + Z \cdot 43.24\% = (X+Y+Z) \cdot 36.34\% \\ Ca: X \cdot 10.00\% + Y \cdot 73.32\% + Z \cdot 13.09\% = (X+Y+Z) \cdot 40.91\% \\ Al: X \cdot 1.32\% + Y \cdot 3.48\% + Z \cdot 26.43\% = (X+Y+Z) \cdot 8.92\% \end{cases}$$

解得 X:Y:Z=1:1.74:0.92。即海字炮台三合土中粘土、石灰和砂子的比例约为 1:2:1

同理, 可以计算出威字炮台中粘土:石灰=3.01:1 约 3:1。为二元配方, 未加入砂子。

2.3 三合土的物相

X 衍射分析结果表明, 威字炮台中白灰(W zsh-tzh)以 CaCO₃ 为主, 其余样品的主要物相均为 α-SO₂ 和 CaCO₃。

3 结论

通过体视显微镜、XRD、XRF 及 SEM-EDX 对天津大沽威字炮台和海字炮台三合土的分析, 表明三合土主要是粘土、石灰及砂子的混合物, 三合土中的原始胶接物质应当为熟石灰。其中海字炮台三合土为三元配方, 粘土、石灰及砂子的配比约为 1:2:1; 威字炮台表面台基三合土为二元配方, 粘土及石灰的比例约 3:1。本研究为相似材料的分析提供了一种简便易行的方法。

致谢: 感谢中国文化遗产研究院马清林先生, 科技中心陈青博士, 宋燕博士和沈大炳博士的帮助! 此外, 本工作还受到院内自主课题科研经费的资助, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 周保发. 保护和开发大沽炮台的思考[J]. 天津成人联合高等学校学报, 1999 1(1): 12
ZHOU Bao-fa The thought of exploitation and protection on the Emplacement Dagu site[J]. J Tianjin Adult Higher Learning 1999 1(1): 12
- [2] 张登良, 许永明, 沙爱民. 石灰、粉煤灰稳定土的早强试验研究[J]. 粉煤灰的综合利用, 1995 1(1): 17
ZHANG Dengliang XUE Yongming SHA Aiming Experimental research on early strength of lime and fly ash stabilized soil[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization 1995 1(1): 17
- [3] Matos M Davidson D T. Further evaluation of promoting chemical additives for accelerating hardening of soil lime-fly ash mixtures HRB Bull[M]. New Jersey: Prentice Hall PIR, 1964: 304.
- [4] Wolf J P. Dynamic soil structure interaction[M]. New Jersey: Prentice Hall PIR, 1985: 285.
- [5] XIONG Jian-guo WANG Dan-ming. A modified lumped parameter model for nonlinear soil structure interaction analysis[J]. Soil Dyn Earth Eng 1993 12(5): 273-282
- [6] Wolf J P. SSI analysis time domain[J]. NEI 1989 114: 381-393
- [7] 谢华章. 福建土楼夯土版筑地建造技艺[J]. 住宅科技, 2004 1(7): 40
XIE Hua-zhang Construction Technique of rammed earth construction of Fujian earth building[J]. House Science 2004 1(7): 40
- [8] Chandler J A. X-ray microanalysis in the electron microscope[M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1984: 233.

Primary study on the Sanhe Tu from the Haizi and Weizi Emplacements in Tianjing Dagu site

LIN ai Sheng, ZHANG Zhi Guo, WANG De fa

(1. Chinese Academy of Cultural Heritage Beijing 100029 China 2. Tianjin Dagu Emplacement Site Management School Tianjin 300000 China)

is very significant to learn the exact proportions of the “Sanhe Tur”, as this will provide information about the build techniques and provide the basis for cultural relics conservation. For conservation of emplacement body, the “Sanhe Tur” samples obtained from Haiji and Weizi Dagou emplacements at Tianjin were analyzed by SEM-EDX, XRD and XRF using line scanning and block scanning methods. It was found that the proportions of clay, lime and sand of Haiji emplacement was approximately 1: 2: 1, while the “Sanhe Tur” in the surface of Weizi emplacement contains only clay and lime in the proportion of 3: 1. This study demonstrated a quick and easy test method for the analysis of similar materials.

Key words: “Sanhe Tur”; Proportion; Phases; Composition

· 科技信息 ·

用漂移谱和鉴别分析法分析海龟和牛科角质人工制品

在博物馆陈列样品和国际野生动物贸易中有不少人工角质制品。其中有海龟的,牛科动物的,也有基于塑料的酪蛋白的替代品。海龟的尾巴和牛科动物的骨鞘被制作成广泛的产品,如首饰、梳子、扇子、鼻烟盒、纽扣、家俱镶饰等。而用赛璐珞和塑料的替代品,它们的外貌和海龟及牛科角质的相似。如何鉴别区分这些制品,不仅是考古学专家需要,也是控制野生动物交易的执法部门所需要的。为此用漂移谱和鉴别分析法相结合来分析区别海龟和牛科动物的骨质。

采用扩散反射红外四转移谱(DRIFTS)的方法,辨别海龟和牛科动物硬的骨质。结合鉴别分析(也称线状鉴别分析或标准变异分析)振动谱来区分如油和脂肪的结构,细菌生物学分类,次典型尼龙聚合物,打印机调色剂的特点,药材地理上的来源,手指甲和脚趾甲的鉴定,混合纤维的鉴别等。用红外光谱和 XRF 确定所测样品的特征谱及元素成分,然后区别出样品的归属及类别。

红外谱 F12R 用一个 470 F12R 附有 NSC 的仪器测定角质的谱特性。并与美国 NFWFI 实验室的野生动物材料数据库比照。DRIFTS 分析分辨率 40cm^{-1} , 进行 50 次扫描,形成 1.928cm^{-1} 数据空间。每个样品用粒径 320 硅碳收集盘收集。这可避开典型 F2-2R 样品制备问题,并能在小于 1.5 分钟内完成。这个谱仪包含一个 KB 离子分离器和一个 DIGSKB 控测器。实验样品包括 35 牛科和 24 个海龟角质样品。角质标准和酪蛋白的元素分析用 XRF 谱仪进行。用 Edax 的一个 XRF Eagle IITM 在 40KV 和 100 μ A 条件下操作。每批样品计数 100, 用仪器所附基本参数软件获取半定量分析结果。

经对角质的生化分析,角质是一个宽的纤维蛋白质系列。其两个主要系列为 α 角质和 β 角质。在脊柱动物,爬行动物和鸟类有 α 和 β 两种角质,而哺乳动物仅有 α 角质。两者特征区别为 α 角质是一个螺旋形结构特征, β 角质是一个拆褶结构特征。

用峰转移法做二次结构分析。其中,在 DRIFTS 谱中,酰氨的 1516cm^{-1} 振动峰暗示,所测角质样品有一个强的折褶结构,支持了它是海龟尾巴中具有 β 角质,是属于爬行动物,并属于此类中 Chelonidae 族成员。而酰氨 II 吸收峰 1543cm^{-1} 可作为判断 α 角质(螺旋结构),它属于哺乳动物的角质。

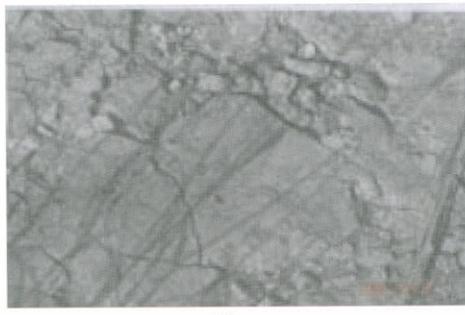
XRF 元素分析证明,基于塑料的酪蛋白具有高的钙含量 ($>35\%$),而海龟角质含钙量为 $<3\%$ 。另外,海龟角质含有高的硫含量 ($>85\%$),而酪蛋白仅 62%,这可证明,在 β 拆褶的爬行动物角质中存在丰富的胱氨酸。

实验结果表明,用 DRIFTS 与鉴别分析法结合,对鉴定区分牛科和海龟及酪蛋白人工制品是一个有用的工具。可以用于鉴定在野生动物贸易中及博物馆陈列品中的海龟和牛科角质。

钱俊龙 参考文献《Archaeometry》, 2007 49(4): 685~698



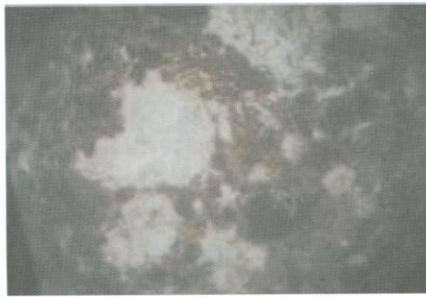
①



②



③



④

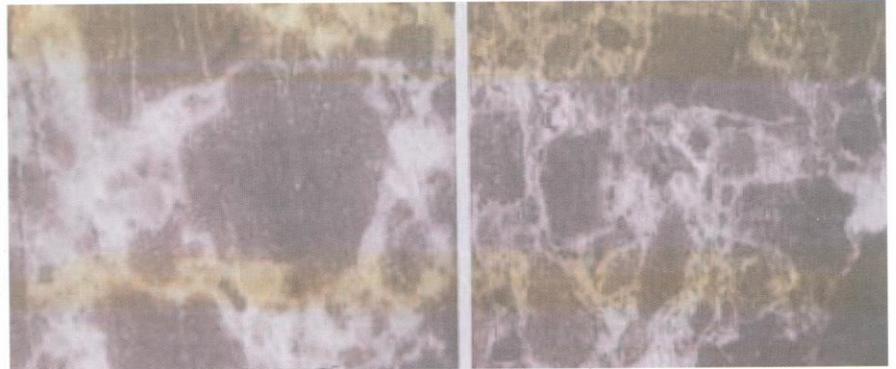


图 28 威字炮台 (左) 和海字炮台 (右) 三合土的显微照片

Fig.28 The base of Dagu emplacement made of "Sanhe tu"

图 27 大沽炮台三合土台基及样品

1.海字炮台侧面, 2.海字炮台表面, 3.长字炮台, 4.海字炮台表面三合土样品断面

Fig.27 The based of Dagu emplacement made of "Sanhe tu"

1.Side of haizi emplacement,2.Surface of haizi emplacement,3.Changzi emplacement,4.The section of "Sanhe tu"

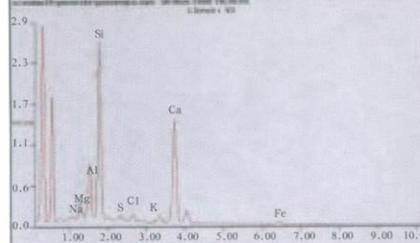
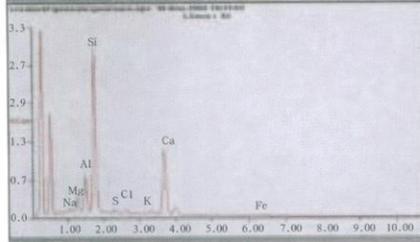
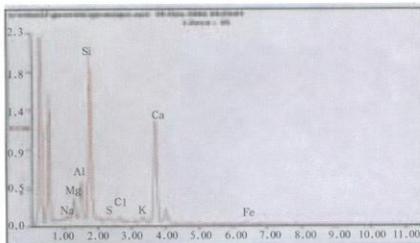


图 29 海字炮台面扫描图 (三个区域由上而下 hzshtm 1~3, × 100)

Fig.29 The surface scane of Si,Ca, and Al of Haizi emplacement(3 area from up to down, × 100)



图 30 修复前的火炮

Fig.30 Artillery before repairing



图 31 修复后的火炮

Fig.31 Artillery after repairing